

MAX SCHMIDT und IRMGARD WILHELM

Lösungen von Selentrioxid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 24. Oktober 1963)

Sublimiertes Selentrioxid löst sich in flüssigem Schwefeldioxid, Acetanhydrid, Diäthyläther und Dioxan ohne Zersetzung. Aus SO_2 läßt sich SeO_3 unverändert zurückgewinnen. Es eignet sich in diesem Lösungsmittel zur schonenden Selenierung von Kohlenwasserstoffen (an Benzol untersucht). In Acetanhydrid erfolgen bei höheren Konzentrationen Redoxreaktionen. Aus Äther und Dioxan lassen sich bei Raumtemperatur beständige 1:1-Addukte isolieren, die an Wasser und Pyridin ihr Selentrioxid abgeben. Tetrahydrofuran wird durch SeO_3 verändert.

Das sehr reaktionsfähige Selentrioxid wurde trotz einer Reihe früherer Versuche erst vor 12 Jahren hergestellt^{1,2)}. Für das als starke Lewis-Säure und gleichzeitig als sehr kräftiges Oxydationsmittel wirkende Anhydrid der Selensäure, das mit den meisten oxydationsfähigen Substanzen, z. B. organischen Stoffen, unter gewöhnlichen Bedingungen explosionsartig reagiert, war bis jetzt kein geeignetes Lösungsmittel bekannt³⁾. Die Untersuchung seines chemischen Verhaltens war dadurch erheblich erschwert.

Wir haben, prinzipiell nach¹⁾, aus einem stöchiometrischen Gemisch von P_4O_{10} und reiner Selensäure bei ca. $150^\circ/0.001$ Torr innerhalb 15 Stunden 95-proz. Selentrioxid (verunreinigt durch Phosphoroxide) erhalten. Dieses Rohprodukt ließ sich in kleinen Anteilen im Vakuum analysenrein an eine Kühlfläche sublimieren. Schmelzpunkt 120° .

Auf so gereinigtes SeO_3 wurde bei -40° trockenes Schwefeldioxid kondensiert und das Gemisch unter langsamem Erwärmen gerührt, wobei zwischen -15 und -10° langsam Lösung eintrat. Die klare, unter Rückfluß siedende Lösung läßt sich durch weitere SeO_3 -Zugabe konzentrieren (ca. 5-proz.). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt reines SeO_3 zurück, das somit erstmalig in Lösung zu weiteren Umsetzungen verwendbar ist. Da Kohlenwasserstoffe in flüssigem SO_2 löslich sind, haben wir in diesem Medium Benzol mit SeO_3 behandelt und dabei glatt Benzolselenensäure in guter Ausbeute erhalten. Diese Verbindung war bisher nur indirekt und umständlich zu gewinnen⁴⁾. (Lösungsmittelfrei reagiert SeO_3 mit Benzol, auch im festen Zustand, unter Feuererscheinung und teilweiser Reduktion bis zu Selenwasserstoff!)

¹⁾ F. TOUL und K. DOSTÁL, Collect. czechoslov. chem. Commun. 16, 531 [1951].

²⁾ H. A. LEHMANN und G. KRÜGER, Z. anorg. allg. Chem. 267, 324 [1952].

³⁾ K. DOSTÁL und J. KREJČI, Z. anorg. allg. Chem. 296, 29 [1958].

⁴⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl); 4. Aufl., Bd. IX, S. 1125, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von H_2SeO_4 : Zu 438 g *Selendioxid* in 450 ccm Wasser wird in kleinen Anteilen eine aus 283 g $BaClO_3$, 1350 ccm H_2O und 81 g konz. Salzsäure erhaltene *Chlorsäurelösung* gegeben und zum Sieden erhitzt. Der anteilweise Zusatz erfolgt jeweils dann, wenn alles entstandene Chlor bzw. die Chloroxide verdampft sind; nach Filtrieren über eine Fritte wird das Filtrat i. Wasserstrahlvak. bei steigender Temperatur (bis 160°) von Wasser befreit. Ausb. 557 g (97% d. Th.) H_2SeO_4 . Die Säure läßt sich mit 84-proz. Ausb. durch Hochvakuumdestillation (Sdp._{0,001} 202°) reinigen. Schmp. 59° , starke Neigung zu Unterkühlung, daher bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß einige Zeit flüssig.

Selentrioxid: Die Darstellung erfolgt in einem ca. 20 cm hohen Sublimationsgefäß von 8 cm Durchmesser, in das ein dauernd mit Wasser auf ca. 10° gehaltener Kühlpfann ragt. In diesem Gefäß werden 24.5 g (172.4 mMol) P_4O_{10} mit 10.0 ccm (172.4 mMol) reiner *Selensäure* durchtränkt. Die Apparatur wird auf 0.001 Torr evakuiert und auf $150-160^\circ$ erwärmt. Nach etwa 15 Stdn. steigen aus dem Sublimationssumpf keine Blasen mehr auf. Am Kühlfinger haben sich 14.2 g (65% d. Th.) rohes SeO_3 als milchige, glasig harte Masse abgeschieden, die mit einem scharfen Messer rasch abgeschlagen und luftdicht aufbewahrt wird. Die Analyse zeigt die Abwesenheit von Se^{IV} , jedoch eine Verunreinigung von 4.87% P_4O_{10} , das qualitativ (als Phosphorsäure nach der Hydrolyse) leicht nachweisbar ist.

SeO_3 (127.0) Ber. Se 62.2 Gef. Se 59.1 *)

*) Jodometrisch mit 0.1n $Na_2S_2O_3$ bestimmt.

Das Rohprodukt wird jeweils direkt vor der Umsetzung bei $120-130^\circ/0.1$ Torr langsam an einen -78° kalten Kühlfinger sublimiert, wobei es analysenrein als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 120° anfällt.

Lösung von SeO_3 in flüssigem SO_2 : Auf ca. 1 g reines SeO_3 werden bei -40° 50 ccm getrocknetes Schwefeldioxid (Waschflasche mit konz. H_2SO_4 , anschließend 2 Trockentürme mit P_4O_{10} auf Glaswolle) kondensiert. Das Gefäß trägt einen auf -30° gehaltenen Rückflußkühler, der mit einem P_4O_{10} -Trockenrohr gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit geschützt ist. Unter magnetischem Rühren wird allmählich erwärmt. Bei -10° (Sieden von SO_2) bildet sich langsam eine klare Lösung (30–50 Min.). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt reines SeO_3 zurück (Schwefelgehalt $< 0.1\%$).

Selenionierung von Benzol: Analog oben werden 3.85 g (30.3 mMol) SeO_3 in 100 ccm flüssigem SO_2 gelöst. Bei -50° setzt man tropfenweise 2.75 ccm (30.3 mMol) trockenes Benzol zu, wobei sich das Gemisch erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. verbleibt eine viskose Flüssigkeit, die nach Zugabe von sehr wenig Wasser kristallisiert. Ausb. 4.85 g (78% d. Th.) *Benzolselenonsäure*. Schmp. 140° , keine Depression mit auf anderem Weg⁴⁾ dargestellter Benzolselenonsäure.

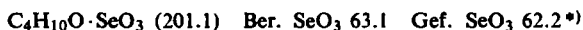
$C_6H_6SeO_3$ (205.1) Ber. Se 38.5 Gef. Se 38.2

Lösung von SeO_3 in Acetanhydrid: Auf 1 g SeO_3 werden bei -78° 50 ccm sorgfältig getrocknetes Acetanhydrid destilliert; anschließend wird das Gemisch unter Rühren langsam erwärmt. Bei Raumtemperatur liegt eine klare Lösung vor, die mit überschüss. Wasser quantitativ *Selensäure* und *Essigsäure* liefert. Beim Abziehen des Lösungsmittels von der SeO_3 -Lösung scheidet sich bei höheren Konzentrationen langsam Selen ab.

Lösung von SeO_3 in Diäthyläther: Auf etwa 3 g SeO_3 werden in einer Falle bei -196° langsam 50 ccm über $LiAlH_4$ getrockneter Diäthyläther kondensiert. Um spätere Explosionen zu vermeiden, muß das Oxid vom Äther gut bedeckt sein, was durch langsames Hochschieben des mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewargefäßes über die SeO_3 -Oberfläche hinaus erreicht wird. Das Gefäß wird darauf ganz langsam erwärmt und der Inhalt, sobald der Äther flüssig

wird, magnetisch gerührt. Bei Raumtemperatur liegt eine Suspension vor, die sich allmählich in einen farblosen Niederschlag und eine klare Lösung trennt. 10.0 ccm der Lösung (20°) verbrauchen 51.9 ccm 0.1 n NaOH, \cong 329.7 mg SeO_3 .

Das Addukt $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{SeO}_3$ wird durch Absaugen unter Stickstoff oder durch Abziehen des Äthers i. Vak. isoliert. Zers.-P. 59°.



*¹) Durch Titration der Verbindung mit 0.1 n NaOH ermittelt (H_2SeO_4 !).

Lösung von SeO_3 in Dioxan: Wie oben werden ca. 6 g SeO_3 mit 50 ccm Dioxan versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Das farblose Addukt $\text{SeO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ erweicht bei 60° und zersetzt sich bei 70°.

1 ccm des gelösten Adduktes enthält 87.9 mg SeO_3 *).



*¹) Durch Titrieren mit 0.1 n NaOH bei 20° ermittelt.

*²) Durch Lösen des festen Adduktes in Wasser und Titrieren mit 0.1 n NaOH bestimmt.

Addition von SeO_3 an Pyridin: 1.60 g (19.7 mMol) wasserfreies Pyridin in 50 ccm trockenem Diäthyläther läßt man bei 0° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß zu 4.27 g (19.8 mMol) $\text{SeO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ tropfen. Das in einer Umkehrfritte abfiltrierte, mit Äther gewaschene und i. Vak. getrocknete farblose $\text{SeO}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ schmilzt bei 148°. Keine Schmelzpunktsdepression mit dem nach l. c.³⁾ hergestellten Produkt. Ausb. 3.80 g (89% d. Th.).
